

⑫

**EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

⑳ Anmeldenummer: **84102366.6**

⑥ Int. Cl.<sup>3</sup>: **C 08 J 3/08, C 08 J 3/18,**  
**C 09 D 3/80, C 09 J 3/16**

㉔ Anmeldetag: **05.03.84**

㉓ Priorität: **12.03.83 DE 3308925**

㉑ Anmelder: **BASF Aktiengesellschaft,**  
**Carl-Bosch-Strasse 38, D-6700 Ludwigshafen (DE)**

④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung: **17.10.84**  
**Patentblatt 84/42**

㉒ Erfinder: **Blum, Rainer, 58 Bannwasserstrasse,**  
**D-6700 Ludwigshafen (DE)**  
Erfinder: **Osterloh, Rolf, Dr., Am Wehrhaus 16 a,**  
**D-6718 Gruenstadt (DE)**

⑧④ Benannte Vertragsstaaten: **AT BE DE FR GB NL**

⑤④ **Verfahren zur Herstellung lagerstabiler Plastisole und Organosole.**

⑤⑦ Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von bei Raumtemperatur lagerstabilen Plastisolen auf Basis von Gemischen aus feinteiligen Kunstharzen und Weichmachern, die gegebenenfalls zusätzlich Pigmente, Füllstoffe, flüchtige organische Lösungsmittel und weitere Hilfsstoffe enthalten, wobei Dispersionen von feinteiligen Kunstharzen in Weichmachern, die für sich bei Raumtemperatur nicht lagerstabil sind, nichtreaktive und/oder reaktive Schutzkolloide oder Emulgatoren oder Gemische von Schutzkolloiden und Emulgatoren zugefügt werden.

Diese Plastisole können als Beschichtungs-, Dichtungs- und Verklebungsmittel verwendet werden.

**EP 0 121 759 A2**

Verfahren zur Herstellung lagerstabiler Plastisole und Organosole

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung lagerstabiler Disper-  
sionen aus feinteiligen Kunstharzen in Weichmachern, sogenannte Plasti-  
05 sole und Organosole.

Als Plastisole werden zweiphasige Systeme aus Kunststoff- bzw. Kunstharz-  
teilchen und Weichmacher bezeichnet. Die Kunststoff- bzw. Kunstharzteil-  
chen bilden dabei die innere und der Weichmacher die äußere kontinuier-  
10 liche Phase einer Dispersion.

Wesentliches Merkmal der Plastisole ist, daß bei üblichen raumtemperatur-  
nahen Lagerbedingungen die Phasentrennung soweit erhalten bleibt, daß ein  
fließfähiger Dispersionszustand gegeben ist. Dabei kann die Viskosität  
15 der Dispersionen von dünnflüssig bis pastös reichen. Weiteres wesent-  
liches Merkmal der Plastisole ist, daß sie beim Erwärmen in einen nicht  
mehr fließfähigen Zustand übergehen, der von sprödhart bis weichzäh-kleb-  
rig reichen kann.

20 Diese Zustandsänderung wird in der Fachsprache mit Gelierung oder Gelati-  
nierung bezeichnet.

Dabei nehmen die Kunststoff- bzw. Kunstharzteilchen den Weichmacher auf,  
bis sie sich berühren und verkleben. Diese Zustandsänderung bleibt auch  
25 beim Abkühlen irreversibel.

Die gelierten Plastisole können dann homogene Massen sein oder, wenn der  
Weichmacher die Kunststoffteilchen nicht gleichmäßig durchdrungen hat,  
auch gewisse Inhomogenitäten aufweisen, ohne daß dadurch ihre Gebrauchs-  
30 tüchtigkeit eingeschränkt werden muß. Als Weichmacher kann jede Flüssig-  
keit bezeichnet werden, die als Partner eines Kunststoffes bzw. Kunsthar-  
zes die Bedingungen für ein Plastisol erfüllt; wichtig ist eine sehr ge-  
ringe Flüchtigkeit, da sonst bei Lagerung der ausgelierten Plastisole der  
Weichmacher allmählich entweichen könnte und unerwünschte Eigenschaftsver-  
35 änderungen aufträten.

Technisch wichtige Flüssigkeiten, die die Bedingungen von Weichmachern  
erfüllen und große Anwendung finden, sind die Ester der Phthal-, Adipin-,  
Sebacin- und Phosphorsäure, chlorierte Kohlenwasserstoffe, flüssige Poly-  
40 ester und epoxidierte natürliche Öle wie Leinöl oder Sojaöl.

Ausführliche Definitionen des Begriffs Weichmacher und der chemisch,  
physikalischen Wechselwirkung zwischen Weichmacher und Kunststoff- bzw.  
Ls/Kl

Kunstharzteilchen gibt K. Weinmann in "Beschichten mit Lacken und Kunststoffen" (Verlag W.A. Colomb, Stuttgart 1967), Seite 47 bis 158.

- 05 Zur Regulierung der Verarbeitungseigenschaften können den Plastisolen gewisse Anteile flüchtiger Lösemittel zugesetzt werden. Bei mehr als ca. 5 bis 10 % flüchtiger Lösemittel bezeichnet man die Plastisole auch als Organosole, wobei die Grenzen zwischen Plastisolen und Organosolen nicht scharf definiert sind (vgl. auch H.A. Sarvertnick, "Plastisols and Organosols", von Nostrand Reinhold Company, New York 1972, Seite 201 und
- 10 K. Weinmann "Beschichten mit Lacken und Kunststoffen", Verlag W.A. Colomb, Stuttgart 1967, Seite 21).

Theoretisch kann durch geeignete Wahl der Bestandteile jedes polymere Harz in ein Plastisol überführt werden. In der Praxis hat sich sowohl die

15 technische Anwendung als auch die technische Literatur fast ausschließlich auf die Verwendung von Polyvinylchlorid zur Bildung von Plastisolen in dem Maße konzentriert, daß beim Ausdruck "Plastisol" im Chemical Abstracts auf "Polyvinylchlorid" verwiesen wird, und in vielen Fachbüchern Plastisole als Suspensionen von Polyvinylchloridharz beschrieben

20 werden.

Diese beherrschende Stellung von Polyvinylchlorid (= PVC) auf dem praktischen und technischen Plastisolgebiet rührt daher, daß für zahlreiche Polymerisate mit sonst äußerst vorteilhaften und erwünschten Eigenschaften

25 keine geeigneten Weichmacher gefunden werden können, weil entweder Dispersionen mit ungeeigneter Viskosität und Lagerstabilität erhalten werden, oder die Weichmacher aus den gelierten Plastisolen wieder ausschwitzen.

30 Besonders wünschenswert wäre es, die Harze der Acryl- und Vinylesterpolymerisate und Copolymerisate für Plastisole einzusetzen, zeigen sie doch gegenüber PVC eine ganze Reihe von Vorteilen, z.B. können durch die freie Wahl der Monomeren die Eigenschaften der Copolymeren breit variiert werden. Ein ganz erheblicher Nachteil des PVC's, den Acryl- und Vinylpoly-

35 merisate nicht zeigen, ist seine Instabilität, die zu Versprödung, Säureabspaltung und Verfärbung führt und die Mitverwendung von z.T. hochgiftigen sog. Stabilisatoren wie z.B. Blei- und Cadmiumverbindungen, notwendig macht.

40 Der Wunsch Acrylatplastisole zu formulieren, führte in den letzten Jahren zu einer Reihe von Patentanmeldungen. In den DE-PS 24 54 235 und 25 29 732 wird eine Problemlösung durch Einsatz von Acrylpolymerisaten mit einer  $T_g > 35^\circ$  mit einer Abstimmung von  $T_g$ , Teilchengröße und Zusam-

mensetzung des dispergierten Polymerteilchen und speziellen Weichmachermischungen versucht. Damit gelingt jedoch nur eine unvollkommene Problemlösung. Das Ziel wird hierin bereits dadurch schon als erreicht angesehen, wenn die Viskosität der Plastisole in acht Tagen nicht mehr als um  
05 den Faktor 3 ansteigt.

In der US-PS 4 071 653 sowie in den DE-PS 25 43 542, 27 22 752 und 29 49 954 werden speziell aufgebaute Methacrylatteilchen beschrieben, die dadurch, daß sie aus einem besonders gut weichmacherverträglichen Kern  
10 und einer schlecht weichmacherverträglichen Schale aufgebaut sind, gute Lagerstabilität sowohl des flüssigen als auch des ausgelagerten Plastisols zeigen. Den US-PS 4 176 028, GB-PS 1 598 589, GB-PS 1 598 579, DE-PS 28 12 014, 28 12 015 und 28 12 016 ist die Verwendung polymerer Salze der Acryl- oder Methacrylsäure, die dort als Polyelektrolyte be-  
15 zeichnet werden, zu entnehmen.

Kennzeichen all dieser Versuche, Acrylpolymerisate zu Plastisolen zu verarbeiten ist, daß sie auf eine sehr spezielle Auswahl der Rohstoffe angewiesen sind, wodurch die Einsatzfähigkeit der erhaltenen Dispersionen  
20 bzw. der daraus durch Gelierung resultierenden Plastigele eingeschränkt wird.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, diese Nachteile zu vermeiden und bei weitgehend freier Wahl der Polymerisatzusammensetzung und des  
25 Weichmachers bei Raumtemperatur lagerstabile Plastisole zu erhalten.

Die vorliegende Erfindung zeigt, daß es überraschenderweise möglich ist, innerhalb der oben aufgezeigten Rahmenbedingungen für Plastisole und Organsole, Kunstharze, wie Vinylestercopolymerisate, (Meth)acrylester-  
30 copolymerisate und Weichmacher in freier Auswahl zu Plastisolen und Organosolen zu kombinieren, und zwar dadurch, daß die Dispersionen mit Schutzkolloiden bei üblichen raumtemperaturnahen Lagerbedingungen stabilisiert werden, mit der Maßgabe, daß die Stabilisierung bei der Gelierung bei erhöhter Temperatur aufgehoben wird und die als Stabilisator dienenden  
35 Schutzkolloide in das resultierende Plastigel integriert werden.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von bei Raumtemperatur lagerstabilen Plastisolen auf Basis von Gemischen aus feinteiligen Kunstharzen und Weichmachern, die gegebenenfalls zusätz-  
40 lich Pigmente, Füllstoffe, flüchtige organische Lösungsmittel und weitere Hilfsstoffe enthalten, das dadurch gekennzeichnet ist, daß Dispersionen von feinteiligen Kunstharzen in Weichmachern, die für sich bei Raumtemperatur nicht lagerstabil sind, nichtreaktive und/oder reaktive Schutz-

kolloide oder Emulgatoren oder Gemische von Schutzkolloiden und Emulgatoren zugefügt werden und so bei Raumtemperatur lagerstabile Dispersionen erhalten werden.

- 05 Die erfindungsgemäßen Dispersionen können als feinteilige Kunstharze Copolymerisate von (Meth)acrylverbindungen, wie z.B. solche, die überwiegend aus einpolymerisierten Einheiten von Acrylsäureestern, Methacrylsäureestern und/oder Acrylnitril aufgebaut sind, wobei diese Acryl- und Methacrylverbindungen teilweise durch andere Acryl- oder Methacrylmonomere, durch Vinylaromaten, sowie in untergeordneten Mengen durch andere mit (Meth-)acrylsäureestern copolymerisierbare olefinisch ungesättigte Monomere ersetzt sein können, oder Vinylestercopolymerisat enthalten.

- 15 Die erfindungsgemäß zu verwendenden feinteiligen Kunstharze können auch Gemische aus (Meth-)acrylcopolymerisaten und Vinylestercopolymerisaten enthalten, wobei die feinteiligen Kunstharze für sich allein, ohne den Zusatz von Dispersionsstabilisatoren, mit den Weichmachern nur teilweise lagerstabile oder keine lagerstabilen Dispersionen bilden.

- 20 Ebenso eignen sich als feinteilige Kunstharze solche, die saure Gruppen, vorzugsweise Carboxylgruppen enthalten und eine Säurezahl von mindestens 5 aufweisen, wobei als Dispersionsstabilisatoren basische Schutzkolloide und/oder basische Emulgatoren verwendet werden können.
- 25 Desgleichen eignen sich als feinteilige Kunstharze solche, die basische Gruppen enthalten und eine Aminzahl von mindestens 5 aufweisen, wobei als Dispersionsstabilisatoren saure Schutzkolloide und/oder saure Emulgatoren verwendet werden können.
- 30 Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Plastisole und Organosole enthalten feinteilige Kunstharze bestimmter Zusammensetzung, Schutzkolloide, Weichmacher und im Falle von Organosolen auch flüchtige Lösemittel.
- 35 Feinteilige Kunstharze im Sinne der Erfindung sind im allgemeinen Kunststoffteilchen oder Kunstharzteilchen von 0,05 bis 500µm Teilchengröße. Die als mittlerer Durchmesser der Teilchen ausgedrückte Teilchengröße ist nicht kritisch, liegt jedoch für den üblichen praktischen Betrieb vorzugsweise im Bereich von 0,1 bis 20µm und insbesondere im Bereich von 0,5 bis 10µm. Die erwünschte Teilchengröße in einem gegebenen Fall wird teilweise durch die gewünschten Eigenschaften des Endprodukts und die anzuwendenden Formgebungsverfahren bestimmt. Sehr kleine Teilchen von beispielsweise weniger als 0,1µm sind zwar geeignet, jedoch erfordern sie aufgrund ihrer

großen Oberfläche große Weichmachermengen um z.B. eine gewünschte niedrige Viskosität einzustellen. Dies führt zu einem möglicherweise ungünstigen Verhältnis von Polymerisat und Weichmacher im ausgelierten Produkt.

- 05 Sehr große Teilchen können die kleinste Dicke von Überzügen begrenzen, die aus Dispersionen, die diese Teilchen enthalten, hergestellt werden können. Sie können ferner für das Verschmelzen oder Zusammenfließen Zeiten erfordern, die uninteressant lang und/oder unzweckmäßig sind. Teilchengrößen im gewünschten Bereich in einem gegebenen Fall können entweder
- 10 direkt durch Wahl eines geeigneten Polymerisationsverfahrens oder durch Mahlen großer Teilchen zur Bildung kleinerer Teilchen in bekannten Apparaturen und nach bekannten Verfahren erhalten werden.

- Zu den Aufbaukomponenten der erfindungsgemäß herzustellenden Dispersionen
- 15 ist im einzelnen folgendes auszuführen.

Bei den feinteiligen Kunstharzen handelt es sich im allgemeinen um Homo- und/oder Copolymere auf Basis polymerisierbarer ungesättigter Monomeren.

- 20 Im allgemeinen Sprachgebrauch werden ungesättigte Monomere je nach Stellung der polymerisierbaren Bindung im Molekül bestimmten Begriffen wie vinylisch, acrylisch, allylisch, olefinisch u.ä. zugeordnet.

- Die Möglichkeit, auf Basis solcher unterschiedlicher Monomeren Copolymere
- 25 herzustellen, werden dabei durch die Copolymerisationsparameter (vgl. z.B. Journal of Polymer Science Vol. 54, Pages 411-455, 1961) vorgegeben.

- Die im Rahmen dieser Vorgaben getroffene Auswahl unter den Monomeren, aus denen die zur Herstellung der erfindungsgemäßen Plastisole geeigneten
- 30 Kunststoffteilchen hergestellt werden, bezieht sich auf die gewünschten Eigenschaften des aus dem Plastisol durch Gelierung erhaltenen Endproduktes.

- Besonders vorteilhaft ist es, zur Herstellung der erfindungsgemäßen
- 35 Plastisole, solche Kunstharze zu verwenden, die einen Anteil an sauren oder basischen Gruppen im Polymermolekül enthalten.

- Bevorzugte saure Gruppen sind Carboxylgruppen. Bevorzugte basische Gruppen sind primäre, sekundäre und tertiäre Aminogruppen. Die sauren bzw.
- 40 basischen Gruppen können durch Copolymerisation saurer oder basischer Monomere mit anderen Monomeren, oder durch chemische Umsetzungen an säure- oder basenfreier Polymeren eingeführt werden; auch Kombination dieser beiden Methoden ist möglich.

Sauere Monomere sind z.B. olefinisch ungesättigte Mono- und Dicarbonsäuren und die Monoester dieser Dicarbonsäuren mit Alkoholen mit 1 bis 20 C-Atomen. Als Beispiele für technisch leicht zugängliche und deshalb bevorzugte saure polymerisierbare Monomere seien Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäure und Halbester der Maleinsäure mit Alkoholen mit 1 bis 20, vorzugsweise 2 bis 8 C-Atomen genannt.

Basische copolymerisierbare Monomere sind z.B. die Ester von Acrylsäure und Methacrylsäure mit 1 bis 20 C-Atome enthaltenden Alkanolaminen.

10

Technisch leicht zugängliche und bevorzugte Verbindungen dieser Art sind z.B. Diethylaminoethyl(meth-)acrylat und Dimethylaminoethyl(meth-)acrylat.

Beispiele für polymeranaloge Umsetzungen durch die in carboxylgruppenfreie Polymere, Carboxylgruppen eingeführt werden können, sind die Umsetzung von im Copolymerisat enthaltenen Dicarbonsäureanhydridgruppen mit Alkoholen oder Wasser. Dicarbonsäureanhydridhaltige Polymere werden z.B. erhalten durch Copolymerisation von Maleinsäureanhydrid mit zur Copolymerisation geeigneten Comonomeren unter Beachtung der Copolymerisationsparameter.

Polymeranaloge Umsetzungen, durch die basische Gruppen im Polymere eingeführt werden können, sind z.B. die Hydrazinolyse von Polyacrylaten wie sie in "Organic Coatings + Applied Polymer Science" 46, 1982 beschrieben wird, und die Amidisierung carboxylgruppenhaltiger Polymerer wie sie der DE-OS 30 43 355 zu entnehmen ist.

Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Plastisole stellt die Tg (= Glas-temperatur) der Polymerteilchen keine kritische Größe dar. Weil jedoch zur Herstellung fließ- bzw. raketbarer Plastisole ein Weichmacheranteil von ca.  $\geq 30$  % notwendig ist, werden aus Polymerisaten mit einer Tg  $< 80^\circ\text{C}$  im allgemeinen keine klebfreien Plastigele erhalten.

Für gewisse Anwendungen, z.B. Klebstoffe und Abdichtmaterialien bei denen eine Klebrigkeit der Endprodukte erwünscht ist, können jedoch Polymerisate mit Tg ca.  $< 80^\circ\text{C}$  vorteilhaft sein, d.h. bezüglich der Tg der Polymerteilchen erfolgt die Auswahl nach den gewünschten Eigenschaften des Endproduktes und dessen Verwendung.

40

Die Herstellung der feinteiligen Kunstharze kann nach üblichen Methoden erfolgen, beispielsweise durch Substanzpolymerisation, Emulsionspolymerisation, Suspensionspolymerisation oder Fällungspolymerisation.

- Bevorzugtes Herstellverfahren für feinteilige Kunstharze ist die Polymerisation in wässriger Dispersion unter anschließender Verdampfung des Wassers durch Sprühtrocknung. Dieses Verfahren ist im allgemeinen nur anwendbar, wenn die Glasübergangstemperatur ( $T_g$ ) des Polymerisates hoch genug
- 05 liegt. Polymere mit niedriger Glastemperatur lassen sich ebenfalls aus Dispersionen gewinnen, z.B. durch Fällung oder Gefriertrocknung, wobei es möglich ist, die erhaltenen Teilchen durch Zugabe geeigneter Hilfsmittel z.B. Talkum oder feinteiliger Kieselsäure am Verkleben zu hindern.
- 10 Herstellung, chemische Zusammensetzung, Kornform, Korngröße und Korngrößenverteilung der in den erfindungsgemäßen Plastisolen und Organosolen eingesetzten Acrylatpolymerteilchen ist nicht Gegenstand der Erfindung, sondern das Verfahren diese Teilchen mit Hilfe von Schutzkolloid zu bei Raumtemperatur lagerstabilen Dispersionen zu verarbeiten.
- 15 Die in den erfindungsgemäßen Dispersionen zu verwendenden Weichmacher sind Flüssigkeiten, die den oben angegebenen Bedingungen für Weichmacher entsprechen.
- 20 Eine große Zahl technisch gebräuchlicher Weichmacher geben F. Stühlen und L. Meier in "Kunststoff-Rundschau", 1972, Seiten 257 bis 260 und 316-319, K. Weinmann in "Beschichten mit Lacken und Kunststoffen", W.A. Colomb, Verlag Stuttgart 1967, Seiten 24 bis 158 sowie H. Kittel in "Lehrbuch der Lacke und Beschichtungen" (W.A. Colomb, Berlin 1976), Band IV,
- 25 Seiten 301-320 an.
- Auch über Funktion und Art der sogenannten Reaktivweichmacher geben die gleichen Literaturstellen Hinweise. Gebräuchliche Reaktivweichmacher sind z.B. Allylester von Mono- und Polycarbonsäuren, Acryl- und Methacrylsäure-
- 30 ester von ein- und mehrwertigen Alkoholen und Mono- und Polyepoxide wie z.B. epoxidiertes Ricinusöl.
- Die erfindungswesentliche Stabilisierung von an sich bei Raumtemperatur nicht lagerstabilen Plastisolen oder Organosolen wird durch die Verwen-
- 35 dung von reaktiven und nichtreaktiven Schutzkolloiden bzw. entsprechenden Emulgatoren bewirkt.
- Als Schutzkolloide werden höhermolekulare Stoffe bezeichnet, die eine phasentrennende Grenzflächenaktivität zwischen der kontinuierlichen und
- 40 der diskontinuierlichen Phase einer Dispersion besitzen. Als Emulgatoren oder Seifen werden niedermolekulare Verbindungen bezeichnet, die die Oberflächen der dispersen Phasen belegen.

Nähere Definitionen der Begriffe Schutzkolloide und Seifen finden sich z.B. bei B. Vollmert "Polymer Chemistry" Springer-Verlag, Heidelberg 1973, Seite 151 ff.

- 05 Als reaktive Schutzkolloide im Sinne der vorliegenden Erfindung sind vorzugsweise Schutzkolloide und Emulgatoren zu verstehen, die mit den sauren oder basischen Gruppen der Polymerteilchen der Plastisole oder Organosole, zur Reaktion befähigt sind und dadurch an die Oberfläche der Polymerteilchen angelagert werden. Die Anlagerung der Schutzkolloide und Emulgatoren kann dabei durch polare Wechselwirkungen, Wasserstoffbrückenbindung, ionische Bindungen und hauptvalente Bindungen erfolgen.

- Die an der Oberfläche der Polymerteilchen angelagerten Schutzkolloide oder Emulgatoren bilden einen Schutzbelag, der die Teilchen, obwohl sie im Weichmacher löslich oder quellbar sind, stabilisiert.

- Beispiele für bevorzugte Schutzkolloide bzw. Emulgatoren für feinteilige Kunstharze, d.h. Polymerteilchen mit Säuregruppen sind z.B. Polyamidamine (z.B. <sup>(R)</sup>Euretek-Marken der Fa. Schering), Polyaminoimidazoline (z.B. <sup>(R)</sup>Euredur 350, Euredur 370 oder Euredur 460 der Firma Schering), Polyetherurethanamine (z.B. Epoxid-Härter XE 70 der Firma Schering), Polyethylenimine (z.B. <sup>(R)</sup>Polymin-Marken der BASF Aktiengesellschaft) oder Stearylamin.

- 25 Beispiele für bevorzugte Schutzkolloide bzw. Emulgatoren für Polymerteilchen mit Basengruppen sind z.B. Polyacrylsäure, Copolymerisate aus (Meth-)acrylester mit (Meth)acrylsäure, säureterminierte Öle, die durch Umsetzung ungesättigter natürlicher Öle, wie Leinöl, mit Maleinsäureanhydrid und anschließender Anhydridöffnung mit Alkoholen oder Wasser erhalten werden oder Stearinsäure.

- Beispiele für bevorzugte Schutzkolloide bzw. Emulgatoren, die sowohl bei basischen wie bei sauren Polymerteilchen wirksam sind, sind isocyanatgruppenterminierte Polymere die z.B. durch Umsetzung von Polyolen mit einem Überschuß an Diisocyanaten erhalten werden oder Stearylisocyanat.

Die oben genannten Schutzkolloide stellen keine einschränkende Auswahl dar, sondern sollen die Erfindung nur erläutern.

- 40 Neben den erfindungsgemäßen Bestandteilen der Plastisole bzw. Organosole, nämlich Kunstharzteilchen, reaktiven und nichtreaktiven Weichmachern - im Falle der Organosole auch Lösemittel - und Schutzkolloiden bzw. Emulgatoren können gegebenenfalls Hilfsstoffe zugesetzt sein, z.B. Viskositätsreg-

ler, Sedimentationsverhüter, Verlaufsverbesserer, Riechstoffe, Netzmittel, Streckmittel und andere in der Beschichtungsstoff- und Plastisoltechnologie übliche Hilfsstoffe. Auch der Zusatz von Pigmenten und Füllstoffen organischer und/oder anorganischer Natur, sowie löslicher Farbstoffe  
05 ist gegebenenfalls möglich.

Die erfindungsgemäßen Plastisole können sehr vielseitige Verwendung finden. Typische Verwendungsbeispiele sind die Beschichtung von textilen Geweben für Planen und Bekleidungsstoffe, wobei die im Vergleich zu PVC  
10 bessere Lichtbeständigkeit der Acrylate besonders vorteilhaft ist, Dichtungen für Kronkorken, Antidröhmassen, Unterbodenschutzmassen für Automobile, mit besonders niedrigen Einbrenntemperaturen, Nahtabdichtungs- und Verklebungsmittel im Automobilbau, Herstellung von Formkörpern, insbesondere Spielzeug im Rotations- oder Heißtauchverfahren, Kunstlederher-  
15 stellung u.v.m.

Die Verarbeitung der erfindungsgemäß hergestellten Plastisole erfolgt nach der üblichen Plastisol-Technologie.

20 Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung erläutern und deren praktische Verwendbarkeit demonstrieren, ohne die Erfindung auf die genannten Stoffe, Verfahrensweisen und Anwendungen einzuschränken.

Die in den folgenden Beispielen angegebenen Teile und Prozente sind so-  
25 weit nicht anders angegeben, Gewichtsteile bzw. Gewichtsprozente.

#### Pigmentpaste A

20,35 Teile Titandioxid, Anatasform  
30 20,35 Teile feinteilige Pigmentkreide  
2,8 Teile Eisenoxidgelb  
56,5 Teile Dioctylphthalat werden in einer Rührwerkskugelmühle auf eine Kornfeinheit von  $< 20\mu\text{m}$  gemahlen.

#### 35 Pigmentpaste B

50 Teile Titandioxid, Rutilform  
47,5 Teile Dioctylphthalat  
2 Teile Zeolith-Pulver  
40 0,5 Teile 2,4,7,9-Tetramethyl-5-decin-4,7-diol  
werden in einer Rührwerkskugelmühle auf eine Kornfeinheit von  $< 10\mu\text{m}$  gemahlen.

Beispiel 1

- 05 36,1 Teile handelsübliches Copolymerisatpulver auf Basis von Acrylnitril und Styrol mit einem Carboxylgehalt, der durch eine Säurezahl von 38,8 definiert ist (z.B. (R) EMU-Pulver 120 FD, der BASF)
- 42,4 Teile Dioctylphthalat
- 0,75 Teile Polyamidoamin (z.B. Euretek 505, Schering)
- 20,75 Teile Pigmentpaste A
- 10 werden unter kräftigem Rühren gemischt und dann an einem schnellaufenden Lackdissolver dispergiert, die Temperatur wird durch Kühlung auf max. 25°C gehalten, Grobteile werden durch Filtration über ein 100µm Kantenspaltsfilter entfernt. Es wird eine gutfließende Paste erhalten.

15 Vergleichsbeispiel 1

Es wird wie bei Beispiel 1 verfahren, nur daß kein Polyamidoamin zugegeben wird. Es wird eine gutfließende Paste erhalten.

20 Vergleichende Prüfung von Beispiel 1 und Vergleichsbeispiel 1

## A. Filmbildung

- 25 Die Pasten aus Beispiel 1 und Vergleichsbeispiel 1 werden mit einer 1000µm Rakel auf elektrotauchlackgrundierte Bleche aufgerakelt. Die Bleche werden anschließend für 20 Minuten bei 110°C gelagert. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur werden zähelastische gut haftende Filme erhalten, die z.B. als Antidröhnmasse, Dichtungsmittel oder Steinschlagschutzbeschichtung im Automobilbau Verwendung finden können.
- 30

## B. Lagerstabilität

| 35 | Paste nach<br>Beispiel | Lagerstabilität bei 23°C                              |                                      |
|----|------------------------|-------------------------------------------------------|--------------------------------------|
|    |                        | nach 3 Tagen                                          | nach 3 Wochen                        |
|    | 1                      | unverändert                                           | unverändert                          |
| 40 | Vergleichsbeispiel 1   | stark nachverdickt<br>nur noch schlecht<br>aufrührbar | zu einer<br>festen Masse<br>erstarrt |

Beispiel 2

100 Teile des Copolymerisatpulvers aus Beispiel 1

1 Teil Polyamidoamin wie bei Beispiel 1, als Schutzkolloid

05 60 Teile Dioctylphthalat werden am Dissolver bei max. 25°C dispergiert, dann werden

44 Teile Pigmentpaste B untergerührt. Es wird eine weiße dickflüssige Paste erhalten.

10 Vergleichsbeispiel 2

Es wird wie bei Beispiel 2 verfahren, aber ohne Zusatz des Schutzkollids.

Vergleichende Prüfung von Beispiel 2 und Vergleichsbeispiel 2

15

## A. Filmbildung

20

Auf Blechtafeln werden Teststücke eines Baumwollgewebes mit wärme-  
festem Klebeband befestigt, dann werden mit einer 200µm Rakel die  
Pasten aus Beispiel 2 und Vergleichsbeispiel 2 aufgerakelt und die  
Blechtafeln mit den darauf befestigten und beschichteten Baumwoll-  
gewebe-Teststücken 10 Minuten bei 140°C gelagert. Nach Abkühlen auf  
Raumtemperatur werden die Baumwollgewebestücke von der Blechtafel  
abgelöst, sie sind wasserdicht, klebfrei und nicht steif.

25

So behandeltes Baumwollgewebe wäre z.B. zur Herstellung von  
Schläuchen, Wetterschutzkleidung oder Zelten geeignet.

## B. Lagerstabilität

30

| Paste nach<br>Beispiel       | Lagerstabilität bei 23°C                                     |                                   |
|------------------------------|--------------------------------------------------------------|-----------------------------------|
|                              | nach 3 Tagen                                                 | nach 2 Wochen                     |
| 2                            | unverändert                                                  | leicht nachver-<br>dickt          |
| 35 Vergleichsbei-<br>spiel 2 | starker Visko-<br>sitätsanstieg,<br>nicht mehr rakel-<br>bar | zu einer festen<br>Masse erstarrt |

40

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von bei Raumtemperatur lagerstabilen Plastisolen auf Basis von Gemischen aus feinteiligen Kunstharzen und Weichmachern, die gegebenenfalls zusätzlich Pigmente, Füllstoffe, flüchtige organische Lösungsmittel und weitere Hilfsstoffe enthalten, dadurch gekennzeichnet, daß Dispersionen von feinteiligen Kunstharzen in Weichmachern, die für sich bei Raumtemperatur nicht lagerstabil sind, nichtreaktive und/oder reaktive Schutzkolloide oder Emulgatoren oder Gemische von Schutzkolloiden und Emulgatoren zugefügt werden und so bei Raumtemperatur lagerstabile Dispersionen erhalten werden.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als feinteilige Kunstharze Copolymerisate von (Meth-)acrylverbindungen verwendet werden.
3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß als feinteilige Kunstharze Copolymerisate von (Meth-)acrylverbindungen verwendet werden, die überwiegend aus einpolymerisierten Einheiten von Acrylsäureestern, Methacrylsäureestern und/oder Acrylnitril aufgebaut sind, wobei diese Acryl- und Methacrylverbindungen teilweise durch andere Acryl- oder Methacrylmonomere, durch Vinylaromaten, sowie in untergeordneten Mengen durch andere mit (Meth-)acrylsäureestern copolymerisierbare olefinisch ungesättigte Monomere ersetzt sein können.
4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als feinteilige Kunstharze Vinylestercopolymerisate verwendet werden.
5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als feinteilige Kunstharze Gemische aus (Meth-)acrylcopolymerisaten und Vinylestercopolymerisaten verwendet werden, wobei die feinteiligen Kunstharze für sich allein, ohne den Zusatz von Dispersionsstabilisatoren mit den nichtreaktiven und/oder reaktiven Weichmachern bei Raumtemperatur nur teilweise lagerstabile oder keine lagerstabilen Dispersionen bilden.
6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß als feinteiligen Kunstharze solche mit sauren Gruppen verwendet werden, die eine Säurezahl von mindestens 5 aufweisen.

7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß die sauren Gruppen Carboxylgruppen sind.
- 05 8. Verfahren nach Anspruch 6 oder 7, dadurch gekennzeichnet, daß als Dispersionsstabilisatoren basische Schutzkolloide und/oder basische Emulgatoren verwendet werden.
- 10 9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß das feinteilige Kunstharz basische Gruppen enthält und eine Aminzahl von mindestens 5 aufweist.
- 15 10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß als Dispersionsstabilisatoren saure Schutzkolloide und/oder saure Emulgatoren verwendet werden.
- 20 11. Verwendung der nach einem Verfahren gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche hergestellten Plastisole zur Beschichtung von Gegenständen.
- 25 12. Verwendung der nach einem Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 10 hergestellten Plastisole zum Abdichten oder Verkleben.
- 30 13. Verwendung der nach einem Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 10 hergestellten Plastisole zur Herstellung von Antidröhn- oder Unterbodenschutzmassen.
14. Verwendung der nach einem Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 10 hergestellten Plastisole zur Herstellung von Formkörpern.